

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-233156

⑤ Int. Cl.⁴
C 09 B 26/02
// G 03 G 5/06
H 01 L 31/08

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)11月19日

6785-4H

7124-2H

7733-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑬ 発明の名称 新規なビスヒドラゾン類

⑭ 特 願 昭59-89056

⑮ 出 願 昭59(1984)5月2日

⑯ 発 明 者 鈴 木 哲 身 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内
⑯ 発 明 者 小 野 均 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内
⑯ 発 明 者 横 山 道 代 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内
⑰ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑱ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

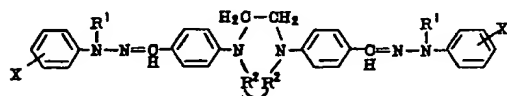
明 細 書

1 発明の名称

新規なビスヒドラゾン類

2 特許請求の範囲

(1) 下記一般式〔I〕



……〔I〕

(上記式中で、R¹は水素原子、アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、アリル基またはベンジル基を表わし；R²はアルキル基、アリル基またはベンジル基を表わし、また2つのR²は互いに結合してアルキレン基を表わしてもよく；Xは水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わす。)で表わされるビスヒドラゾン類。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規なビスヒドラゾン類に関するものであり、詳しくは、電子写真用感光体として有用なビスヒドラゾン類に関するものである。
〔従来の技術〕

従来、電子写真用感光体の感光層にはセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機系の光導電性物質が広く用いられていた。近年、有機系の光導電性物質を電子写真感光体の感光層に用いる研究が進み、そのいくつかが実用化された。有機系の光導電性物質は無機系のものに比し、軽量である、成膜が容易である、感光体の製造が容易である、種類によつては透明な感光体を製造できる等の利点を有する。

有機系光導電性物質としてはポリビニルカルbazonルをはじめとする光導電性ポリマ^ニーに関する研究が多くなされてきたが、これらのポリマ^ニーは必ずしも皮膚性、可とう性、接着性などが十分ではなく、薄いフィルムにした場合ヒビ割れたり基材から剥離したりしがちである。これらの欠点を改良するために可塑剤、バインダ

一などが添加されるが、これにより感度が低下したり、残留電位が増大するなどの別の問題が生じやすいため、実用的な感光体を得るのは極めて困難であつた。

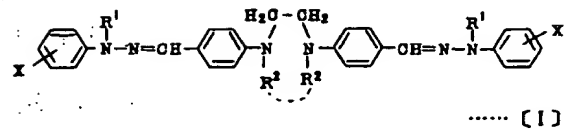
一方、有機系の低分子光導電性化合物は、バインダーとして皮膜性、可とう性、接着性などのすぐれたポリマーを選択することができるので容易に機械的性質の優れた感光体を得ることができるが高感度な感光体を作るのに適した化合物を見出すことが困難であつた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、高感度及び高耐久性の電子写真用感光体を与える有機系の低分子光導電性化合物を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

高感度の電子写真用感光体として有用な本発明のビスヒドラゾン類は下記一般式〔I〕で表わされる。



〔上記式中で、R¹は水素原子、アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、アリル基またはベンジル基を表わし；R²はアルキル基、アリル基またはベンジル基を表わし、または2つのR²は互いに結合してアルケレン基を表わしてもよく；Xは水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。〕で表わされるビスヒドラゾン類に存する。

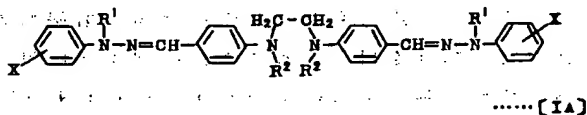
以下に本発明を詳細に説明する。

上記式中において、アルキル基、アルコキシ基としては炭素数1～10のものが好ましい。アルケレン基としては炭素数2～3のものが挙げられる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子等が挙げられる。また、置換フェニル基としては、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはアルコキシ基または塩素原子、臭

- 3 -

素原子等のハロゲン原子で置換されたフェニル基が挙げられる。

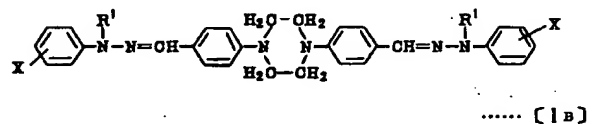
更に、具体的には上記一般式〔I〕の化合物は、たとえば次の一般式〔IA〕および〔IB〕で表わされるが、下記式中のR¹、R²およびXは下記表に示すとおりである。



R ¹	R ²	X
-H	-C ₂ H ₅	-H
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H
-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	-H
-C ₆ H ₅	-CH ₂ -CH=CH ₂	-H
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		-OCH ₃
-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -	-OH
-C ₆ H ₄ -	-C ₂ H ₅	-Cl

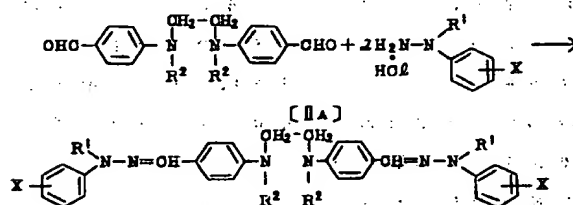
- 5 -

- 4 -

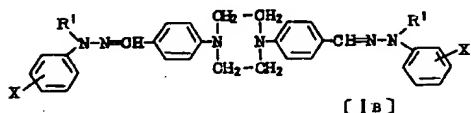
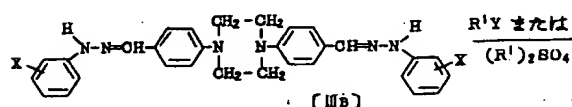
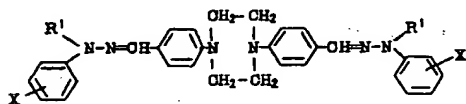
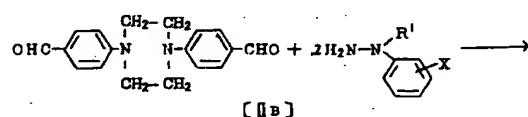
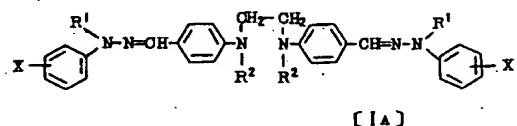
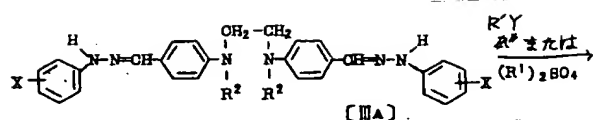


R ¹	X
-H	-H
-C ₄ H ₉ (n)	-H
-C ₆ H ₅	-H

上記化合物は、下記に示されるビスアルデヒド体〔IIA〕または〔IIB〕とヒドラジン類とを出発原料として以下に示す公知の方法により製造される。



- 6 -

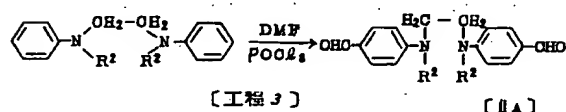
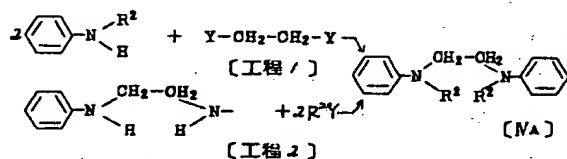


- 7 -

場合によつては(特に最後にアルキル化、アリル化、ベンジル化を行なう場合)溶解していることもある。この場合、反応終了後冷却し、適宜、水、アルコール等で希釈すると結晶が容易に単離できる。

更に、所望によつては懸濁、再結晶、カラム処理、昇華等の公知の手段により生成物の純度を高めることも可能である。

ビスアルデヒド〔IIa〕もしくは〔IIb〕は例えば以下の反応式で示される公知の方法に従つて製造できる。



- 9 -

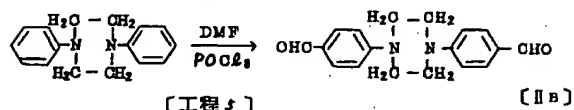
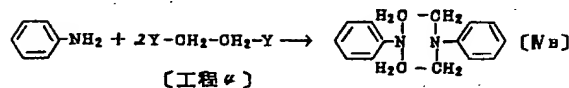
(上記式中で、Yはハロゲン原子を表わす。)

出発原料であるビスアルデヒド〔IIa〕または〔IIb〕とヒドラジン類との縮合反応は、メタノール、エタノール、プロパノール、テトラヒドロフラン、ジオキサンの如き反応に不活性な溶剤中、場合によつては酢酸、塩酸、p-トルエンスルホン酸等の触媒を用いて加熱することにより行われる。

特に、一方の原料であるヒドラジン類がフェニルヒドラジン、置換フェニルヒドラジン類である場合には上記のとおり縮合物〔IIa〕もしくは〔IIb〕をジオキサン、テトラヒドロフラン、N,N'-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の反応に不活性な溶剤中、ハロゲン化アルキル、ジアルキル硫酸、アリルハライド、ベンジルハライド等を用い、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムの如き脱酸剤を併用して公知のアルキル化、アリル化、ベンジル化を行なうことにより本発明の化合物を製造できる。

反応生成物は通常、反応中に析出してくるが、

- 8 -



(上記式中で、Yはハロゲン原子を表わす。)

上記合成条件(工程1~5)を具体的に説明するとまず〔工程1〕では、1,2-ジハロゲンエタンと少く共2倍モル以上のモノアルキルアニリンとを、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、キノリン、ピリジン等の脱酸剤の存在下、0℃~200℃、好ましくは100℃~150℃の温度下、1時間~10時間加熱して反応を進行させ、未反応、若しくは過剰のモノ置換アニリンを水蒸気蒸留により除去すると〔NA〕が得られる。

〔工程2〕では、N,N'-ジフェニルエチレンジアミンと少く共2倍モル以上のハロゲン化アルキル、アリルハライドあるいはベンジルハラ

イドとを〔工程1〕で使用したと同様な脱酸剤の存在下、 $0^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度下1時間～10時間加熱して反応を進行させ、常法に従つて後処理する。

〔工程3〕では、〔工程1〕または〔工程2〕で得られた $\text{N,N}'$ -ジフェニルエチレンジアミン誘導体から公知のVilsmeier反応によりビスアルデヒド体〔1a〕を製造する。

〔工程4〕では、アニリンと等モルの1,2-ジクロロエタンとを原料とし、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ピリジン、キノリンの如き脱酸剤の存在下 $20^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度下反応させて〔1b〕を製造する。

〔工程5〕では、〔工程3〕と同様な方法で〔1b〕が製造される。

〔本発明の効果〕

かくして得られる本発明の化合物は、新規な化合物であり、例えば電子写真感光体用電荷輸送剤として極めて価値のあるものである。

- 11 -

反応終了後、放冷して氷水50g中に撹拌しながら徐々に加えた。

1時間撹拌後、析出した結晶をろ取し、乾燥して融点 $156\sim 157^{\circ}\text{C}$ のビスアルデヒド（淡黄色結晶）3gを得た。

次いで得られたビスアルデヒド3gおよびフェニルヒドラジン・塩酸塩2.2gをエタノール100ml中に懸濁し、2時間加熱、撹拌した。

反応終了後、放冷し、析出結晶をろ取し、クロロホルム100mlに溶解し、濃縮してからメタノールを加えて再結晶精製を行ない、相当する淡黄色のビスヒドラゾン（融点 $197\sim 200^{\circ}\text{C}$ ）3.6gを純品として得た。

次いでビスヒドラゾン1.8gを N -メチルピロリドン15ml中に溶解し、水酸化ナトリウム0.5gとジエチル硫酸2gを更に加え升温した。反応温度 $75\sim 77^{\circ}\text{C}$ で2時間、加熱、撹拌し、終了後冷却して氷水100ml中に放出した。析出結晶をろ過し、乾燥した後、カラム精製を行ない、目的とする下記構造式で表わされ

〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明すると共に本発明化合物を電子写真感光体用材料として使用した際の特性についても具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

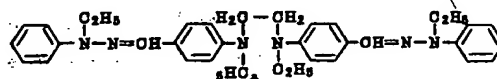
4つ口フラスコ中で N -エチルアニリン1.5g、1,2-ジプロモエタン7.4gおよび Na_2CO_3 6.5gを混合し、 120°C で5時間加熱撹拌した。反応終了後過剰の N -エチルアニリンを水蒸気蒸留し、常法に従つて後処理して、 $\text{N,N}'$ -ジフェニル- $\text{N,N}'$ -ジエチルエチレンジアミンを得た。（融点 $67\sim 69^{\circ}\text{C}$ ）

次いで得られた $\text{N,N}'$ -ジフェニル- $\text{N,N}'$ -ジエチルエチレンジアミン2.7gを N,N -ジメチルホルムアミド8gに溶解し、別に N,N -ジメチルホルムアミド3g中にオキシ塩化リン5gを加えた混合液を 20°C 以下で滴下した。

その後 $85\sim 90^{\circ}\text{C}$ で6時間加熱撹拌し、反

- 12 -

る淡黄色結晶1.5g（融点 $142\sim 143^{\circ}\text{C}$ ）を純品として得た。



元素分析値

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_8$

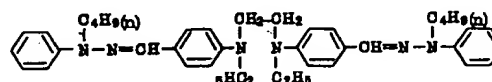
として

	C%	H%	N%
計算値	78.08	7.53	14.38
実測値	77.91	7.41	14.34

本化合物の赤外吸収スペクトルは第1図に示すとおりであつた。

実施例2

実施例1において最終アルキル化工程でジエチル硫酸を使用する代わりに沃化-ロープテルを用いる他は実施例1に記載の方法に準じて下記構造式で表わされる淡黄色結晶（融点 $148\sim 149^{\circ}\text{C}$ ）を純品として得た。



- 13 -

- 420 -

- 14 -

元素分析値

C₄₂H₅₂N₆

として

	0%	H%	N%
計算値	78.75	8.13	13.12
実測値	78.59	8.00	12.91

本化合物の赤外吸収スペクトルは第2図に示すとおりであつた。

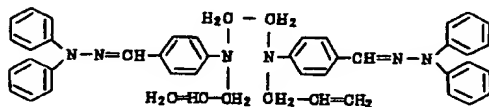
実施例3

N,N'-ジフェニルエチレンジアミン2.1g、アリルブロミド3.0gおよび炭酸ナトリウム2.6gを4つ口フラスコ中に仕込み、最初室温下、2時間攪拌した。攪拌を開始すると共に徐々に発熱すると同時に反応物の体積が増加してくるので氷水浴中に反応器を浸し、攪拌しながら発熱を抑えた。約30分で発熱がおさまつたので室温に戻し、30分攪拌の後、反応系を75°~80℃に加熱し4時間攪拌した。

反応終了後、常法により後処理してN,N'-ジフェニル-N,N'-ジアリルエチレンジアミン(油状)を得た。

- 15 -

点183-185℃) 3.3gを得た。



元素分析値

C₄₀H₄₄N₆

として

	0%	H%	N%
計算値	81.17	6.47	12.35
実測値	80.93	6.31	12.17

本化合物の赤外吸収スペクトルは第3図に示すとおりであつた。

実施例4

実施例3においてジフェニルヒドラジンの代わりにN-メチルフェニルヒドラジンを使用する他は実施例3に記載の方法に準じて、下記構造式で表わされる淡黄色結晶(融点164-166℃)を純品として得た。

- 17 -

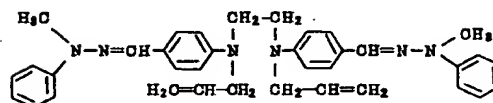
次いで得られたN,N'-ジフェニル-N,N'-ジアリルエチレンジアミン7gをN,N-ジメチルホルムアミド10gに混合し、オキシ塩化リン11gを20℃以下で滴下した。滴下終了後系を加熱し、60~65℃で4時間攪拌後更に85°~90℃で5時間反応させ、反応終了後放冷し、反応液を氷水中へ攪拌しながら徐々に放出した。1時間攪拌した後、伊過、乾燥して目的とするビスアルデヒド体(融点92-94℃)を6g得た。

次いでビスアルデヒド2gをエタノール50ml中に懸濁し、加熱、溶解させた。系内へジフェニルヒドラジンを3.8g加え、還流下1時間反応させた。

反応終了後、放冷し、析出する結晶を伊取り、更にクロロホルムに再溶解させたのち溶液中へ、活性白土、活性炭を各々100mgずつ加え、よく振つて伊過した。

伊液を濃縮し、メタノールにより結晶を析出させて下記構造式で表わされる淡黄色結晶(融

- 16 -



元素分析値

C₃₈H₄₀N₆

として

	0%	H%	N%
計算値	77.69	7.19	15.11
実測値	77.48	7.01	14.98

本化合物の赤外吸収スペクトル測定結果は第4図に示すとおりであつた。

実施例5

アニリン2.8g、1,2-ジブロモエタン5.5gおよび炭酸ナトリウム6.4gを4つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、130℃で、1.5時間反応させた。反応終了後、放冷し、内温が60℃に降下したのち、クロロホルム500mlを加え5時間放置後クロロホルム溶液を抜き、残渣が残っている4つ口フラスコ内へ更に500mlクロロホルムを加え温水浴で3時間加熱(50

- 18 -

て)した。

クロロホルム液を併せて水と共に分液ロートで振り、クロロホルム層を分液後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮してメタノールにより結晶化させた(粗結晶1.6g)。

粗結晶をクロロホルムとメタノールで再結晶精製を行ない融点162-163℃(文献値163℃)の白色結晶1.3gを得た。

次いでN,N-ジメチルホルムアミド1.2g中にオキシ塩化リン1.2mlを室温で滴下し、ホルミル化剤を調整した。

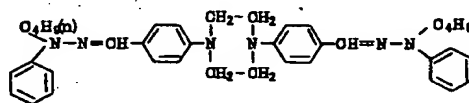
別にN,N'-ジフェニルピペラジン9.5gをN,N-ジメチルホルムアミド200ml中に懸濁した溶液をホルミル化剤溶液の中へ20℃以下で1時間かけて滴下した。滴下終了後反応系を加温し、系の温度を85℃~90℃に保つて6時間撹拌を続けた。

反応終了後常法によりビスアルデヒド体1.0gを得た。

次いで得られたビスアルデヒド体3gをメタ

ノール100ml中に懸濁し、N-フェニルヒドラジン2.4gを添加して還流下1時間撹拌した。反応終了後析出物をろ取り乾燥してビスヒドラゾン粗結晶4.4gを得た。

更に、得られた粗ビスヒドラゾン4.3gおよび水酸ナトリウム1.5gをN-メチルピロリドン15ml中に仕込み反応系を50℃に加熱した。次いでこの反応系の中へ沃化n-ブチル6.7gを15分かけて滴下し、滴下終了後2時間、80℃にて反応させた。反応終了後常法に従つて下記構造式で表わされる淡黄色結晶(融点181-182℃)2.5gを得た。



元素分析値

	C%	H%	N%
計算値	77.82	7.85	14.33
実測値	77.59	7.59	14.18

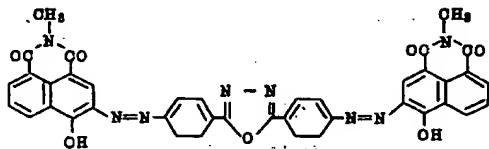
として

- 19 -

本化合物の赤外吸収スペクトルは第5図に示すとおりであつた。

試験例1

下記構造式

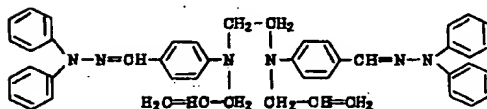


で表わされるナフタル酸系ビスアゾ顔料1.4部とフェノキシ樹脂(ユニオンカーバイド社製、商標PKHH)2.7gとを100gのシクロヘキサノンに分散させ、サンドグラインダーを用いて微粒子化処理をした。

この分散微粒子液を、7.5μの膜厚のポリエステルフィルムに蒸着されたアルミ蒸着層の上に乾燥後の重量が0.3g/m²になるようにワイヤーで塗布した後、乾燥して電荷発生層を形成させた。

この上に下記構造式(実施例3)

- 20 -



で表わされるビスヒドラゾン40部とポリエステル(東洋紡社製、商標バイロン85)100部をトルエン570部に溶解した溶液を乾燥後の膜厚が13μになるようにフィルムアプリーターで塗布した後、乾燥し、電荷移動層を形成させた。

このようにして得た2層から成る感光層を有する電子写真感光体について感度すなわち半減露光量(E_{1/2})を測定したところ6.8 lux・secであつた。

なお、半減露光量はまず感光体を暗所で-5.5KVのコロナ放電により帯電させ(7.26Vに帯電)、次いで白色光で露光し、表面電位が初期表面電位の1/10に減衰するのに要する露光量を測定することにより求めた。

- 21 -

- 422 -

- 22 -

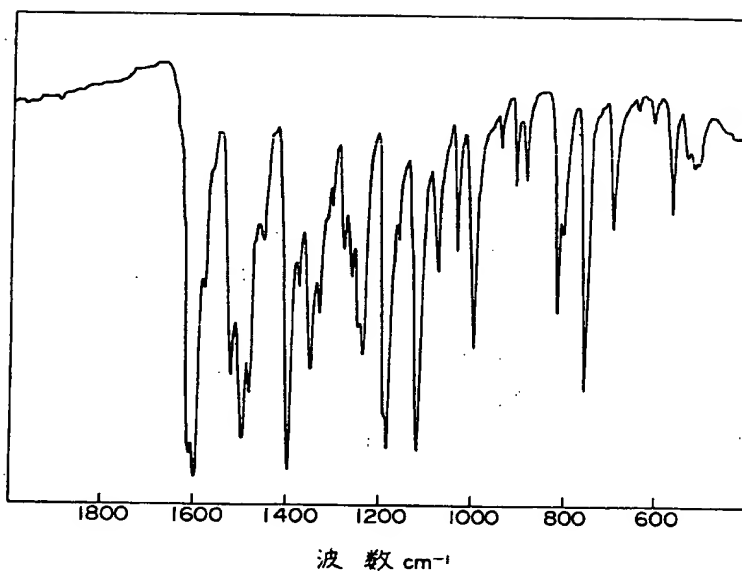
図面の簡単な説明

第1図～第5図は、それぞれ実施例1～実施例5で得られた本発明化合物の赤外吸収スペクトル図である。

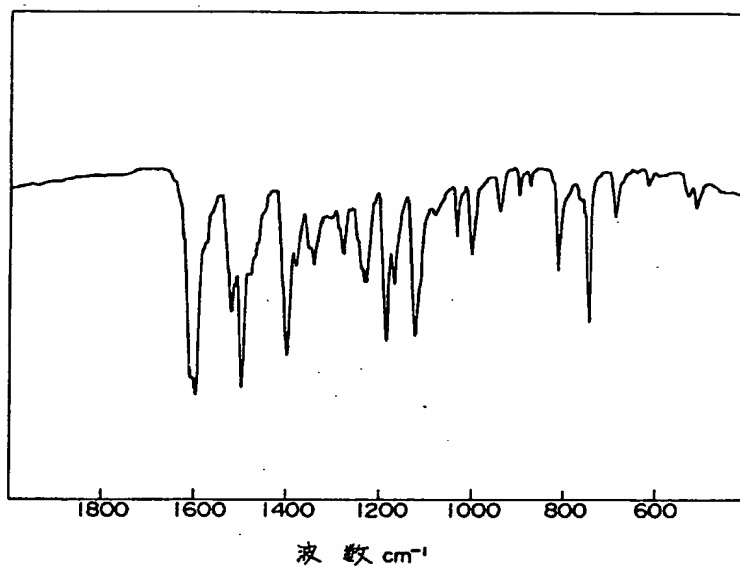
出 願 人 三菱化成工業株式会社
代 理 人 弁 理 士 長 谷 川 一
ほ か / 名

— 23 —

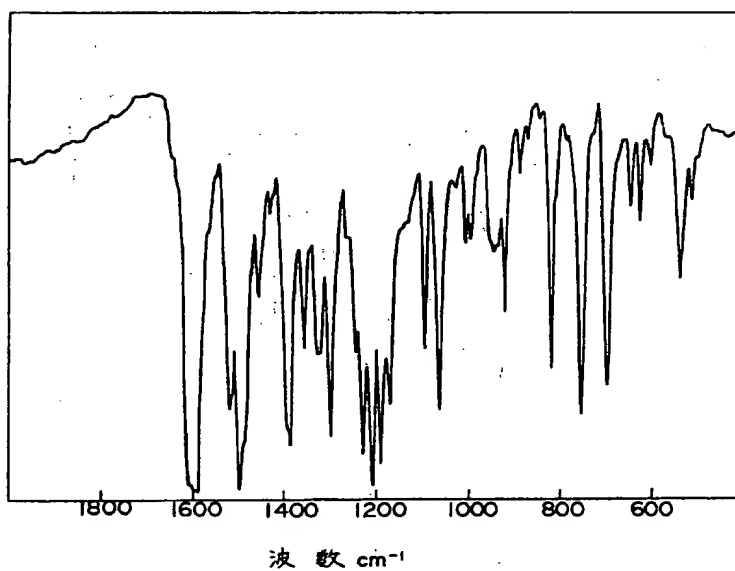
第 1 図



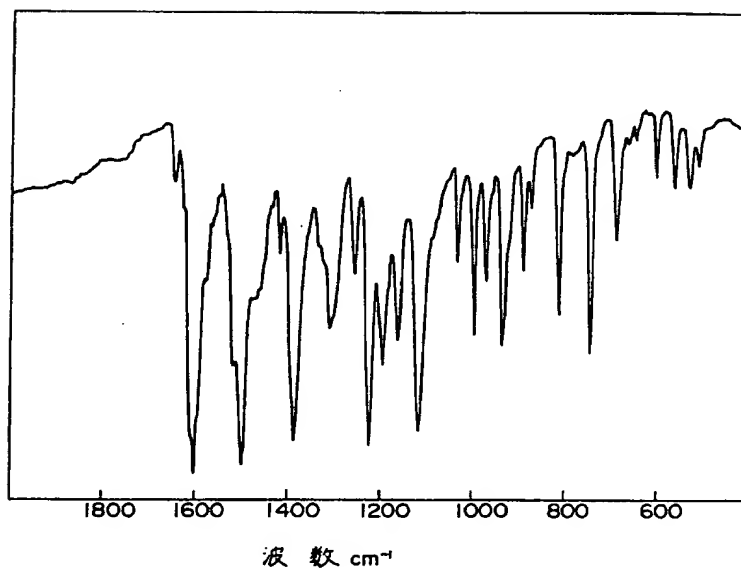
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

